

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 特 許 公 報 (B 2) (11) 特許番号
第2859955号
(45) 発行日 平成11年(1999) 2 月24日 (24) 登録日 平成10年(1998) 12 月 4 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 47/02		C 0 7 C 47/02
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22 X
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50
47/19		47/19
47/198		47/198

請求項の数14(全 13 頁) 最終頁に続く

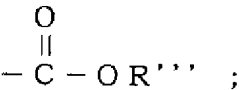
(21) 出願番号	特願平2-501600	(73) 特許権者	999999999
(86) (22) 出願日	平成 1 年(1989) 12 月20日		イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国, テネシー 37660, キ ングスポート, ノース イーストマン ロード 100
(65) 公表番号	特表平4-502463	(72) 発明者	デボン, トーマス ジェームズ
(43) 公表日	平成 4 年(1992) 5 月 7 日		アメリカ合衆国, テキサス 75601, ロ ングビュー, カティ ドライブ 109
(86) 国際出願番号	P C T / U S 8 9 / 0 5 7 2 2	(72) 発明者	フィリップス, ジェラルド ウェイン
(87) 国際公開番号	W O 9 0 / 0 6 8 1 0		アメリカ合衆国, テキサス 75601, ロ ングビュー, ノース イーストマン ロ ード 1519
(87) 国際公開日	平成 2 年(1990) 6 月28日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外 2 名)
審査請求日	平成 8 年(1996) 12 月19日		
(31) 優先権主張番号	2 8 8 , 5 9 6	審査官	鈴木 恵理子
(32) 優先日	1988年12月22日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

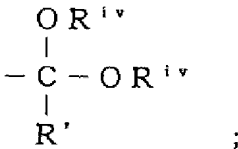
(54) 【発明の名称】 オレフィンの低圧ロジウム接触ヒドロホルミル化

(57) 【特許請求の範囲】

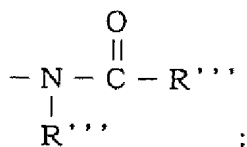
【請求項 1】 不飽和化合物をヒドロホルミル化してアル
デヒドを製造する方法において、該不飽和化合物が、
C₂~C₂₀のモノオレフィン類、
非共役ポリオレフィン類及び
それらの置換誘導体（但し、該置換誘導体は、
-OH、
-OR''；（式中、R'' は、C₁~C₂₀のアルキル、アリール、
アルカリール、アラルキル又はアシル基である）



（式中、R は、C₁~C₂₀のアルキル、アリール、アル
カリール又はアラルキル基である）



（式中、R' は独立に、H、C₁~C₁₂のアルキル基又は置
換アルキル基、及びC₆~C₁₂のアリール基又は置換アリ
ール基から選択され、そして、各R^{iv}は独立に、R' に
より定義されたものから選択され、R^{iv}基は一緒に結合
して環状アセタール又はケタールを形成してもよい）
-SR''；（式中、R'' は上記の定義の通りである）並び
に



(式中、Rは上記の定義の通りである)

からなる群から選択された1個又はそれ以上の置換基を含む)

からなる群から選択され、該方法が少なくとも1種の該オレフィンを、0.1:1~20:1の範囲内に入るモル比の水素と一酸化炭素との混合物と触媒の存在下に接触させることからなり、そして、触媒が、

α 、 α' ービス(ジフェニルホスフィノ)ーオーキシレン、

3,4-ジクロロ α 、 α' ービス(ジフェニルホスフィノ)ーオーキシレン、

α 、 α' ービス[ジ(p-トリフロロメチルフェニル)ホスフィノ]ーオーキシレン、

及びこれらの2個又はそれ以上の混合物

から選ばれた少なくとも一種の二座配位子との化学錯体中のロジウムからなり、

該接触を、20~250℃の範囲内の温度及び15~800psigの範囲内の圧力で、該オレフィンが該合成ガスと反応してアルデヒド生成物を生成するに十分な時間、反応域で行うヒドロホルミル化方法。

【請求項2】該二座配位子が更に、構造 PR^{v} 。(式中、各 R^{v} は独立に、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、環式脂肪族及びそれらの置換誘導体から選択され、そして式中、 R^{v} の置換誘導体には、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アリール、アラルキル、アルカリール、アルコキシアルキル、環式脂肪族、ハロゲン、アルカノイル、アルカノイルオキシ、アルコシカルボニル、ホルミル、カルボキシレート部分、スルホン酸部分又はアミノ部分のような置換基が含まれる)を有する少なくとも一種の一座配位子を含む、請求の範囲第1項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項3】該一座配位子が、

トリフェニルホスフィン、

トリベンジルホスフィン、

ベンジルジフェニルホスフィン、

ジベンジルフェニルホスフィン、

トリシクロヘキシルホスフィン、

ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、

ジフェニルー n ーブチルホスフィン、

トリス(3,4-ジクロロベンジル)ホスフィン及び

トリ(4- t ーブチルベンジル)ホスフィン

から選択される、請求の範囲第2項に記載のヒドロホルミル化方法。

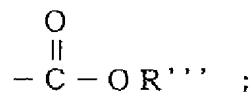
【請求項4】オレフィンがプロピレンである請求の範囲第1項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項5】二座配位子のロジウムに対するモル比が1~50の範囲内である請求の範囲第1項に記載のヒドロホルミル化方法。

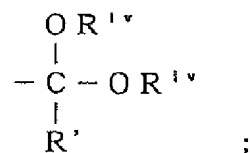
【請求項6】二座配位子のロジウムに対するモル比が2~30の範囲内である請求の範囲第1項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項7】該反応域内の定常状態ヒドロホルミル化条件で、二座配位子のRhに対するモル比が2~20の範囲内に入り、Rh(mg)/溶剤(mL)の比が0.07~0.28の範囲内に入り、[オレフィン供給L(STP)/分]Rhのmgの比が0.015~1.50の範囲内に入り、[CO又は H_2 供給L(STP)/分]Rhのmg数の比が0.015~1.5の範囲内に入り、温度が80~150℃の範囲内に維持され、そして反応器圧力が240~280psigの範囲内に維持される、請求の範囲第1項に記載のヒドロホルミル化方法。

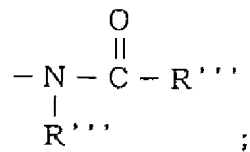
【請求項8】不飽和化合物をヒドロホルミル化してアルデヒドを製造する方法において、該不飽和化合物が、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ のモノオレフィン類、非共役ポリオレフィン類及びそれらの置換誘導体(但し、該置換誘導体は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}''$ ；(式中、 R'' は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル又はアシル基である)



(式中、Rは、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキル基である)



(式中、 R' は独立に、 H 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基又は置換アルキル基、及び $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール基又は置換アリール基から選択され、そして、各 R^{iv} は独立に、 R' により定義されたものから選択され、 R^{iv} 基は一緒に結合して環状アセタール又はケタールを形成してもよい) $-\text{SR}''$ ；(式中、 R'' は上記の定義の通りである)並びに

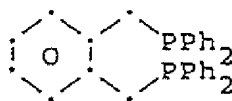


(式中、Rは上記の定義の通りである)

からなる群から選択された1個又はそれ以上の置換基を含む)

からなる群から選択され、該方法が少なくとも1種の該オレフィンを、0.1:1~20:1の範囲内に入るモル比の水

素と一酸化炭素との混合物と触媒の存在下に接触させることからなり、そして、触媒が、構造：



の二座配位子との化学錯体中のロジウムからなり、該接触を、20～250℃の範囲内の温度及び15～800psigの範囲内の圧力で、該オレフィンが該合成ガスと反応してアルデヒド生成物を生成するに十分な時間、反応域で行うヒドロホルミル化方法。

【請求項 9】オレフィンがプロピレンである請求の範囲第 8 項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項 10】二座配位子のロジウムに対するモル比が 1～50 の範囲内である請求の範囲第 8 項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項 11】二座配位子のロジウムに対するモル比が 2～30 の範囲内である請求の範囲第 8 項に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項 12】オレフィンがエチレンとプロピレンとの混合物からなる請求の範囲第 8 項に記載のヒドロホルミル化方法。

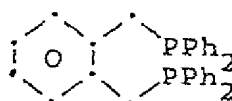
【請求項 13】(a) α , α' -ビス(ジフェニルホスフィノ) -o-o-キシレン、
3,4-ジクロロ- α , α' -ビス(ジフェニルホスフィノ) -o-o-キシレン、
 α , α' -ビス[ジ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ] -o-o-キシレン

及びこれらの 2 個又はそれ以上の混合物からなる群から選択される、1/1 の二座配位子/Rh のモル比での二座配位子、

(b) 1/1 の H/Rh の原子比での H 並びに

(c) 2/1 の CO/Rh のモル比での一酸化炭素で、錯体化したロジウムを含んでなる触媒。

【請求項 14】(a) 1/1 の二座配位子/Rh のモル比での以下の構造の二座配位子：



(b) 1/1 の H/Rh の原子比での H 並びに

(c) 2/1 の CO/Rh のモル比での一酸化炭素で、錯体化したロジウムを含んでなる触媒。

【発明の詳細な説明】

本発明は、オレフィンのロジウム接触ヒドロホルミル化に関する。

発明の背景

コバルト又はロジウム金属をベースとする触媒の存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素と接触させることによって、オレフィン類を炭素原子が一つ増加したア

ルデヒドに転化させることは、当該技術分野でよく知られている。ロジウムベースの触媒は、コバルトベースの触媒に比べて、厳格さの少ない操作条件下でオレフィンのヒドロホルミル化を促進することができるという利点を有している。

先行技術のロジウムベースの触媒の一つの欠点は、例えばリガンドの分解の結果として成る期間経過後、当該物質が活性を失う性質にある。例えば、トリアリールホスフィン類は、ヒドロホルミル化反応条件下でアルキルジアリールホスフィン類に転化する傾向がある。これらのアルキルジアリールホスフィン類は、ロジウムの配位子として、トリアリールホスフィン類に比較してより低い活性の触媒を与える。

先行技術のロジウムベースの触媒の他の欠点は、必ずしも全てのロジウム塩がロジウム錯体の調製のための適切な出発物質ではないということである。例えば、ロジウム錯体を活性なヒドロホルミル化触媒に変えるには、数時間の誘導期間が必要であることが、しばしば観察される。この問題点は、ロジウムのハロゲン化合物含有化合物をロジウム錯体の調製に使用するとき特に重大である。

ロジウムベースの触媒系の更に他の欠点は、触媒調製のために使用されるロジウム金属のコスト高にある。触媒コストを下げるために低レベルのロジウム金属を使用すると、反応速度がしばしば低くなる。

従って、当該技術分野では、高活性、高選択率のロジウムベースのヒドロホルミル化触媒系についてのニーズが依然としてある。

また、 α -オレフィン類のヒドロホルミル化のための選択的触媒系についても、当該分野で、引き続きニーズがある。特定の直鎖異性体対分岐鎖異性体比を有するアルデヒド生成物を製造するために適合させた触媒系が、特に価値がある。直鎖アルデヒドヒドロホルミル化生成物についての現存する大きな市場と同様に、分岐鎖アルデヒドの誘導体についての実質的な潜在市場があることは当業者の認めるところである。

高圧コバルトカルボニル触媒系を用いる、現在の工業的規模のヒドロホルミル化プラントは、直鎖及び分岐鎖アルデヒドの両方を市場量にみあって生産している。現在好ましい、ロジウムベースの触媒系、例えば、トリフェニルホスフィン-ロジウム錯体を使用する低圧ヒドロホルミル化は、典型的には、高い選択率で直鎖のアルデヒド製品を生成せしめる。かくして、このような触媒系は、望ましい分岐鎖アルデヒド生成物の利用性を増大させない。

その他のロジウムベースのヒドロホルミル化触媒系、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン-ロジウム錯体又はジシクロヘキシルフェニルホスフィン-ロジウム錯体は、非常に低い直鎖対分岐鎖異性体比を有するアルデヒド混合生成物を生成する。実際、このような触媒系

は、しばしば、高圧コバルトベース触媒系よりも直鎖生成物への選択率が低い。従って、高圧コバルトベースの触媒系で得られる比率に匹敵する直鎖対分岐鎖生成比をもたらしながら、低圧で運転できる触媒系が、非常に望ましい。このような触媒系は、工業的アルデヒドの工業生産者を、コバルト触媒系に基づく高価な高圧法から、ロジウム触媒系に基づくもっと安価な低圧法へ変えさせるであろう。

発明の目的

従って、本発明の目的は、高収率かつ高い転化速度でアルデヒドを生成する。オレフィンのロジウム促進ヒドロホルミル化方法にある。

本発明の他の目的は、高い選択的反応で、即ち非常に低レベルの副生物生成で、アルデヒドを生成する、オレフィンのロジウム促進ヒドロホルミル化方法にある。

本発明の更に他の目的は、ヒドロホルミル化条件下で長期間安定でかつ可溶性に維持されるロジウム錯体触媒にある。

本発明の更に他の目的は、ロジウム触媒に低レベルのロジウム及び低レベルの配位子を使用する、オレフィンのロジウム促進ヒドロホルミル化方法にある。

本発明の更に他の目的は、高圧ロジウム促進ヒドロホルミル化方法によって製造されるものに匹敵する、直鎖対分岐鎖異性体比率を有するアルデヒド製品を生成できる、ロジウムベースのヒドロホルミル化触媒系にある。

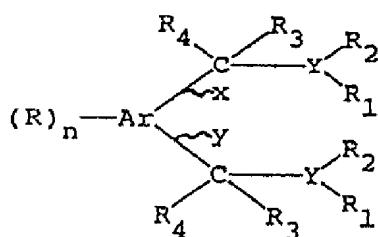
本発明の上記及びその他の目的は、本明細書の詳細な記載及び付属する請求の範囲から明らかになるであろう。

発明の開示

本発明により、本発明者らは、オレフィンのヒドロホルミル化に使用するための高選択性で、高活性なロジウム触媒を見出した。高収率のヒドロホルミル化生成物が、非常に低いレベルの望ましくない副生物で得られる。これらの新規な触媒は、比較的低いレベルのロジウム触媒及びそのための配位子を用いて、オレフィンのヒドロホルミル化を低圧で行えるようにする。

発明の詳細な記述

本発明により、本発明者らは、高い選択率で高収率のヒドロホルミル化生成物を与えるヒドロホルミル化反応触媒を見出した。このような反応は、下記の一般式：



(式中、Arは、6～14個の炭素原子を有する芳香族環式化合物、例えば、フェニル、ナフチル、フェナントリル

及びアントラセニルから選択され、

x結合及びy結合は、環構造の隣接する炭素原子に結合しており、

各Rは、置換基として存在する場合には、独立に、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アリール、アラルキル、アルカリール、アルコシアルキル、環式脂肪族、ハロゲン（芳香族核上でx及び/又はy結合が付いている炭素原子に隣接する炭素原子上のCl, Br又はIを除く）、アルカノイル、アルカノイルオキシ、アルコシカルボニル、ホルミル、カルボキシレート部分（moieties）、スルホン酸誘導体又はアミノ部分（moieties）から選択され、

nは、Arがフェニルであるとき0～4の範囲の整数（whole number）であり、Arがナフチルであるとき0～6の範囲の整数であり、そしてArがフェナントリル又はアントラセニルであるとき0～8の範囲の整数であり、

各R₁及びR₂は、独立に、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、環式脂肪族基及びそれらの置換誘導体から選択され、

各R₃及びR₄は、独立に、水素及びR₁置換基から選択され、

上記アルキル基又は部分のそれぞれは、1～20個の炭素、好ましくは1～8個の炭素の直鎖又は分岐鎖であり、

各アリール基は6～10個の環炭素を含み、

各環式脂肪族基は4～8個の環炭素を含み、そして、

各Yは、独立に、元素P, As, Sb及びBiから選択される）

を有するホスフィン配位子（リガンド）と共に錯体化した可溶性ロジウム触媒により促進される。

R₁及びR₂の置換誘導体には、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アリール、アラルキル、アルカリール、アルコシアルキル、環式脂肪族、ハロゲン、アルカノイル、アルカノイルオキシ、アルコシカルボニル、ホルミル、カルボキシレート部分、スルホン酸部分又はアミノ部分のような置換基が含まれる。

この一般式を満足する代表的化合物には、α, α'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-o-キシレン（OXYL）、3,4-ジクロロ-α, α'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-o-キシレン、α, α'-ビス〔ジ（p-トリフルオロメチルジフェニル）ホスフィノ〕-o-キシレン等並びにこれらの2個又はそれ以上の混合物が含まれる。

任意に、本発明の二座配位子は、構造PR^v₂（但し、各R^vは独立に、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、環式脂肪族基及びこれらの置換誘導体から選択され、そしてR^vの置換誘導体には、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アリール、アラルキル、アルカリール、アルコシアルキル、環式脂肪族、ハロゲン、アルカノイル、アルカノイルオキシ、アルコシカルボニル

ル、ホルミル、カルボキシレート部分、スルホン酸部分又はアミノ部分のような置換基が含まれる)を有する一座有機ホスフィン配位子と組み合わせて使用できる。代表的な一座有機ホスフィン配位子には、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ベンジルジフェニルホスフィン、ジベンジルフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルー n -ブチルホスフィン、トリス(3,4-ジクロロベンジル)ホスフィン、トリ(4- t -ブチルベンジル)ホスフィン等が含まれる。このような混合物を使用すると、アルデヒド生成物の直鎖対分岐鎖異性体比率に本質的に影響を及ぼさず、触媒生成率を増加させる傾向がある。

一座有機ホスフィン配位子を使用する場合には、適当な一座配位子/ロジウムモル比を広範囲に変えることができる。概括的に言って、ロジウム金属1モル当たり、約0.5~約200モルの一座配位子を使用できる。好ましくは、ロジウム1モル当たり約1~50モルの一座配位子の範囲内の比率が使用され、約2~30の範囲内の比率が最も好ましい。

多くのロジウム源が、使用するロジウム源がロジウムの可溶性カルボニル配位子錯体に転化できる限り、本発明の触媒の調製のためのロジウム成分として使用できる。適当なロジウム化合物には、ロジウム(I)ジカルボニルアセトニルアセトネート、ロジウム(II)2-エチルヘキサノエート、ロジウム(II)アセテート、ロジウム(O)カルボニル(例えば、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$)、 $HRh(CO)(Ph_3P)_3$ (但し、 Ph =フェニル基)並びにこれらの2個又はそれ以上の混合物が含まれる。

残留するハロゲン化合物の存在により起こされる低触媒活性の問題を避けることや残留するハロゲン化合物イオンの腐食影響を避けることなどの理由で、ハロゲンを含まないロジウム化合物を使用するのが好ましい。更に、強銻酸の塩類は、これらの化合物がヒドロホルミル化条件下でロジウム触媒活性に有害な酸を放出するので、ロジウムの原料として避けた方が好ましい。

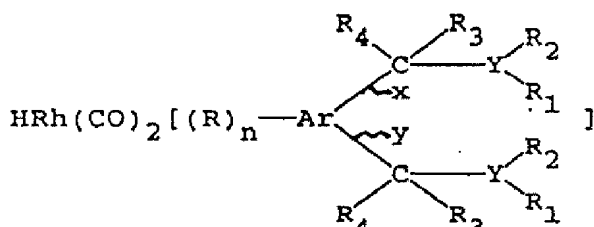
本発明者らは、ロジウム2-エチルヘキサノエートが、本発明の錯体触媒を製造するための特に好ましいロジウムの原料であることを見出した。それは、これが可溶性ロジウムの便利な原料であり、これがハロゲン化ロジウムのような無機ロジウムから効率的に調製できるからである。

高い触媒活性のために、ロジウム及びホスフィン成分の全ての取扱いを、例えば、 N_2 、 Ar 等の不活性雰囲気で行うことが好ましいが、本発明の実施で使用される触媒の調製のために、特別の設備は必要ではない。適当なロジウム化合物及び配位子の所定量を、適当な溶剤中で反応器に入れる。種々の触媒成分を反応器に入れる順序は限定されない。かくして、ロジウム成分を反応器に入

れ、次いでホスフィン成分を入れることができ、又は、逆に、ホスフィン成分を反応器に入れ、次いでロジウム成分を入れることができ、又はその代わりに、予め形成したロジウム-ホスフィン錯体を反応器に入れることもできる。

本発明の実施で溶剤を使用することを選択する場合には、適当な溶剤には、ヒドロホルミル化方法に悪影響を及ぼさず、触媒、オレフィン、水素及び一酸化炭素供原料並びにヒドロホルミル化生成物に対し不活性なものが含まれる。この性質を有する不活性溶剤は当業者による知られており、例えばベンゼン、キシレン、トルエン並びにそれらの置換誘導体、ペンタン類、ナフサ、ケロセン、鉱油、シクロヘキサン、シクロペンタン、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、アルコール類、アセタール類、ケトン類、水並びにこれらの種々の混合物のような溶剤があげられる。好ましい溶剤は、ガス分散反応器(gas sparged reactor)中で、大部分が残留するように十分に高い沸点であるものであり、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート(TMPDML:Eastman Kodak CompanyのEastman Chemicals DivisionからTexanol溶剤として入手できる)及びその異性体並びに次の蒸留塔の底に高沸点液体として残留しているアルコール類、エステル類、アセタール類及びヒドロキシアルデヒドのようなヒドロホルミル化反応の副生物のような化合物を含む。

上記の出発物質及び方法を使用することにより作られた活性触媒は、主として構造:



(式中、 Ar 、 Y 、 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 x 、 y 及び n は、前記定義の通りである)

の化合物からなると信じられる。

本発明の方法は、広範囲な量のロジウムを用いて行うことができる。例えば、反応器域でオレフィン1モル当たり、ロジウムを約 1×10^{-6} モル(ロジウム金属基準で算出)のような少ない量の触媒が使用できる。このような低い触媒濃度は、反応速度がしばしばむしろ低くなるので一般的に商業的に望ましくない。運転できる触媒濃度として上限はないが、このような上限は一般的に、ロジウム金属の高いコスト及び反応器域でオレフィン1モル当たりロジウム約 1×10^{-1} モルより大きい触媒量で一般的に利点が得られないということから決定される。オレフィン1モル当たり、ロジウム約 1×10^{-5} モル~約 5×10^{-2} モルの範囲内の濃度が好ましい。約 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} の範囲内のロジウム濃度が最も好ましい。これ

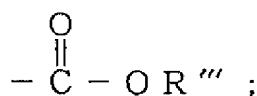
は、ロジウムの最も効率的な利用が得られ、他方ロジウム成分のコストが商業的に妥当な量以内に維持されるからである。

二座配位子のロジウムに対するモル比は広範囲に変えることができる。典型的には、配位子対ロジウム比は、約1～50の範囲内で変わるであろう。好ましくは、配位子対ロジウムのモル比は、約2～30の範囲内で変わるであろう。最も好ましい態様に於いて、配位子対ロジウムのモル比は、約3～20の範囲内で変わるであろう。

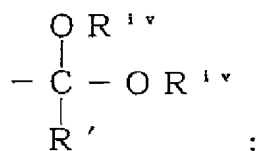
本発明の実施に於いて、直鎖対分岐鎖アルデヒド生成物の選択率は、配位子／ロジウムのモル比により著しい影響を受けない。同様に、直鎖対分岐鎖生成物比は、ジフェニルベンジルホスフィン、トリベンジルホスフィンなどのような一座有機ホスフィン配位子の、追加の任意の存在により著しく影響を受けない。実際、驚くべきことに、全配位子／ロジウムモル比が増加すると、触媒活性が増加することが見出された。この触媒活性に於ける増加は、一座有機ホスフィン単独で観察される、配位子／ロジウムモル比が増加すると触媒活性を減少させるようになる傾向とは対照的に生じる。

本発明の実施に使用することが意図されるオレフィンには、2～20個の範囲内の炭素原子を含む、直鎖、分岐鎖又は環式の、末端又は内部のモノオレフィン類及び典型的には5～5,000個の範囲内の炭素原子を有する非共役ポリオレフィン類、例えばポリブタジエンが含まれ、上記のもののそれぞれは、ヒドロホルミル化方法と干渉しない基又は置換基を任意に含有する。ヒドロホルミル化方法と干渉しないこのような置換基には、

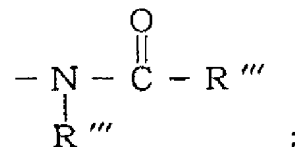
—OH、
—OR^{''}；（式中、R^{''}は、C₁～C₂₀のアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル又はアシル基である）



（式中、Rは、C₁～C₂₀のアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキル基である）



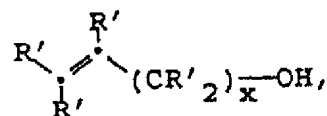
（式中、R[']は独立に、H、C₁～C₁₂のアルキル基又は置換アルキル基及びC₆～C₁₂のアリール基又は置換アリール基から選択され、そして、各R^{iv}は独立に、R[']により定義されたものから選択され、R^{iv}基は一緒に結合して環状アセタール又はケタールを形成してもよい）
—SR^{''}；（式中、R^{''}は上記の定義の通りである）及び



（式中、Rは上記の定義の通りである）
が含まれる。

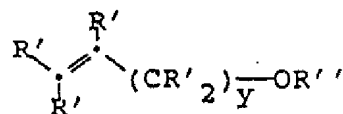
本発明の実施に使用することが意図されるこのようなオレフィン類及び非共役ポリオレフィン類の置換誘導体は、下記の式により表すことができる：

下記構造のアルコール類：



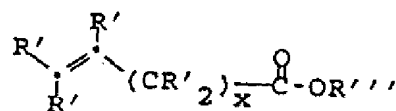
（式中、各R[']は独立に、H、C₁～C₁₂のアルキル若しくはアルケニル基又は置換アルキル若しくはアルケニル基及びC₆～C₁₂のアリール基又は置換アリール基から選択され、そしてxは1と20との間の整数である）；

下記構造の化合物：



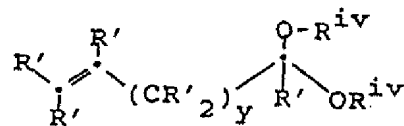
（式中、R[']は上記定義の通りであり、R^{''}は、C₁～C₂₀のアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル又はアシル基であり、yは0と20との間で整数である）；

下記構造のエステル類：



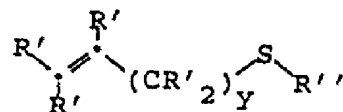
（式中、R[']及びxは上記定義の通りであり、そしてRは、C₁～C₂₀のアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキル基である）；

下記構造のアセタール類及びケタール類：



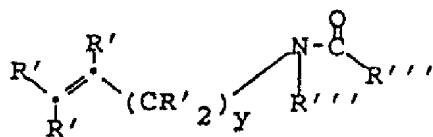
（式中、R[']及びyは上記定義の通りであり、そして各R^{iv}はR[']に於けるように定義され、そして、2個のR^{iv}基は一緒に結合して環状アセタール又はケタールを形成してもよい）；

下記構造のスルフィド類：



（式中、R[']、R^{''}及びyは前記定義通りである）；そし

て、
下記構造のアミド類：



(式中、R'、R及びyは前記定義の通りである)。

本発明の実施における使用に適した代表的 α -オレフィン類は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチルプロピレン、2-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、2-エチル-1-ヘキセン、1-ドデセン及び1-オクタデセンである。2-ブテンのような内部オレフィン類及びシクロオクテンのような環式オレフィン類も、本発明の実施に有用である。更に、アリルアルコール、酢酸アリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アリルエチルエーテル、酢酸ビニル、アクロレインジエチルアセタールなども有用である。所望ならば、オレフィン類、特にエチレン及びプロピレンの混合物も反応器へ供給できる。

本発明の実施で使用される好ましいオレフィン類は、2~10個の範囲内の炭素原子を含み、2~4個の範囲内の炭素原子を含むオレフィン類が好ましい。

本発明の方法は、どのような適当な反応容器内でも行うことができる。適当な反応容器には、当業者に公知であるようなガス分散反応器、液体溢流反応器、攪拌槽反応器、滴下床反応器(trickle bed reactor)等が含まれる。

低沸点生成物で本発明の方法を行うための現在好ましい反応器は、触媒が、未反応ガスにより上方へ除かれるアルデヒド生成物と共に反応域から離れないような、ガス分散反応器である。より高い沸点の生成物のために、生成物の取扱い及び回収を容易にするために、液体溢流型の反応器が更に適しているかも知れない。

ガス分散反応器で、オーバーヘッドのガスを蒸気/液体分離器で急冷し、アルデヒド生成物を凝縮させ、ガスを反応器へ再循環させ、一方、液体生成物を従来の方法により分離及び精製するために大気圧まで下げる。反応器からの側流又は副流(side draw)は、任意に、更に完全な生成物蒸留にかけることができる。少量の触媒が、反応媒体の側流と一緒に反応器から取り出される。生成物の回収に続いて、反応器へ戻す前に、触媒を任意に適当な再生処理にかけることができ、続いてそれに配位子を補給添加することができる。

本発明の方法は、約0~190℃の範囲内の温度で行う。約50~150℃の範囲内の温度が好ましく、75~125℃の範囲内の温度が最も好ましい。それは、このような温度での反応が、最少の触媒失活で優れた反応速度を与えるからである。

約15~1500psiaの範囲内の圧力が、ヒドロホルミル化反応に典型的に使用される。好ましくは、約100~450psiaの範囲内の反応圧力が使用され、約150~250psiaの範囲内の反応圧力が最も好ましい。それは、経済的に魅力のある反応速度がこれらの比較的低い反応圧力で得られ、そして低い反応圧力は、続いて反応装置の費用、追加の圧縮機容量の必要性、ガス循環等を減少させるからである。

反応域での水素対一酸化炭素比は、広範囲に亘って変えることができる。典型的に、約0.5:1~10:1の水素対一酸化炭素比が使用される。約1:1~6:1の範囲内の水素対一酸化炭素比が好ましく、約1.1:1~5:1の範囲内の比が最も好ましい。それは、反応をこのような比で行った場合に、最少の副生物生成で高い触媒活性が得られるからである。

本発明の実施に使用される接触時間は、広範囲に亘って変えることができる。数秒から数時間の範囲内の反応剤滞留時間で操作できる。全ガス流体に換算して、反応剤空間速度は、典型的には、1~1000標準立方フィート/分/触媒立方フィート(SCF/M/C)の範囲内に入る。好ましくは、25~200SCF/M/Cの範囲内の反応剤空間速度が使用され、50~125SCF/M/Cの範囲内の反応剤空間速度が最も好ましい。それは、このような空間速度で、ブチルアルデヒドのような比較的低分子量の生成物で生成物生成速度と反応容器中の液体レベルとの間の望ましいバランスが達成されるからである。より低いガス流速では、反応速度は反応域に存在する反応剤ガスのレベルにより制限され、一方、より高いガス流速では、反応器内容物は追加の生成物の生成速度よりも速く容器から除かれる傾向がある。供給された所定のオレフィンでの好ましいガス流速は、全反応器圧力、反応温度、生成物生成速度等の関数である。

本発明のヒドロホルミル化方法のために使用される試薬は、触媒活性を減少させるか又は触媒を完全に失活させるかもしれない物質を実質的に含まないことが好ましい。即ち、共役ジエン類、アセチレン類、メルカプタン類、鉬酸類、ハロゲン化有機化合物及び遊離酸素のような物質は、一般に反応から除くべきである。少量の水は本発明のヒドロホルミル化方法に有害であるとは見出されなかったもので、水の除去に関する特別の注意をはかる必要がないことが注目される。

下記の非限定的実施例を参照して、本発明を更に説明する。

実施例

実施例に記載したヒドロホルミル化反応に使用した反応器は、底の付近の壁に溶接したステンレススチールフィルター要素を有する、4フィート×1インチ(内径)の垂直に保持したステンレススチール管からなる。管の底には排水バルブが設けられ、頂部には蒸発した生成物と未反応のガスとが反応器から出るサイドポートが設け

られている。管の頂端には、触媒を入れるために取り外しができるネジ栓が設けられ、反応器中の触媒溶液（反応媒体）の温度が正確に測定するサーモウエルが含まれている。水素及び一酸化炭素を、圧力調節器並びに、差圧セル及び正確な流量を維持するための空気作動流量制御バルブを使用する流量制御器を経由して、シリンダーから反応器へ供給する。シリンダーからの窒素の第三の供給物は、圧力調節器及びニードルバルブ付きのロータメーターを経由して反応器に入る。一酸化炭素は、酸素不純物を除去するために、Engelhard Industries, Division, Engelhard Minerals and Chemicals Corp., Newark, N. J. により市販されているような加熱した市販の「デオキシ（deoxo）」装置を通す。水素と混合した窒素を、反応器に入れる前に同様の「デオキシ」装置を通す。プロピレンは液体として予熱部分又はプレナム（plenum）チャンバーに供給し、そこで他の供給ガスと一緒にし、ステンレススチールフィルター要素を経由して反応器に入れる前に蒸発させる。プロピレンの供給速度は、液体プロピレン供給速度を制御するためのニードルバルブ付き外装ロータメーターを使用した、液体プロピレンの入った目盛り付き槽内でレベル降下速度（rate-of-level drop）を使用して測定する。

運転に於いて、触媒は反応器の下部の溶液として含め、反応ガスはフィルター要素から発散する泡として溶液を通して分散させる。生成物のブチルアルデヒドは、触媒溶液中で生成して溶液中に蓄積し、結局は未反応ガスとの蒸気/液体平衡により蒸気として除かれる。この型の反応器は、蒸気離脱又は蒸気分離反応器として知られている。熱ガスを前記サイドポートを通して反応器から出たとき冷却し、ブチルアルデヒド生成物を、いくらかの未反応のプロピレンと一緒に、適当な導管部材により前記サイドポートに接続した冷却高压分離器内に捕集する。凝縮しなかったガスは、反応器圧力を制御する背圧調節器を経由して大気圧まで下げる。大気圧のガス流を一連の3個のドライアイストラップに通すことによって、このガス流から追加のブチルアルデヒドが凝縮して出てくる。1時間に1回、高压分離器及びドライアイスの内容物を捕集し、一緒にする。1時間の間に得られたブチルアルデヒドの重量及びそのノルマル/イソ比率を、捕集した生成物の粗重量と組み合わせて標準ガス/液体クロマトグラフィー技術を使用して算出する。

実際に、触媒活性及びノルマル/イソ生成物比率が実質的に一定のレベルに達する状況を達成するために、この反応装置について大体1時間が必要である。

例1—触媒性能の実験

0.195リットルの2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート中に溶解した、0.0625gのロジウム（ロジウム 2-エチルヘキサノエートとして）及び1.44gの α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -キシレンからなる触媒供給物を、前記の反応器系

に装入した。反応器を下記の条件下に維持した。

実験条件：

H_2/CO 比…5:1

H_2 流速…5.6リットル/分

CO 流速…1.1リットル/分

N_2 流速…0.96リットル/分

プロピレンガス流速…1.92リットル/分、（STPで）

全反応圧力…260psig

反応温度…115°C

反応器を上記条件下で6時間運転した。触媒は、約2.38/1の直鎖対分岐異性体比を有するアルデヒドを、約3.42ポンドのブチルアルデヒド/1グラムのロジウム/1時間（1b. HBU/g-Rh-hr）の生成速度で生成した。

例2—水素及び一酸化炭素分圧を変化させた影響

下記の表に、ノルマル/イソ異性体生成物比を変えるために供給した反応器中の水素及び一酸化炭素の異なった分圧を使用した結果を要約する。下記に示した実験は、例1に於けると同じ濃度のロジウム及び α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -キシレン配位子を使用した。供給ガス中のプロピレン及び窒素分圧は、この実験で一定に保持し、水素及び一酸化炭素流量をそれらの分圧を調節するために変えた。

表 1

ロジウム/ α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -キシレン触媒で、115°Cで、ノルマル/イソ(N/Iso)比への水素/一般炭素比の影響

供給物中の分圧, psia

H_2	CO	C_3H_6	H_2/CO 比	N/Iso比	固有活性、 lb. HBU/g Rh-hr
161	31	55	5.1/1	2.38/1	3.42
146	49	52	3/1	2.44/1	1.91
96	96	54	1/1	2.64/1	1.51
79	113	56	0.7/1	2.85/1	1.04

上記の結果は、生成物アルデヒドのノルマル/イソ（又は分岐）比が、単に H_2/CO 比を変えることによって10%より大きく増加することを示している。

例3—触媒安定性の実験

窒素下で、ロジウム 2-エチルヘキサノエート（31.25mgのRh, 0.3037ミリモルを含む）、 α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -キシレン配位子（0.35g, 0.73ミリモル）及び195mLのテキサノールから触媒混合物を調製した。これをアルゴン下で、例1に記載したベンチ規模のヒドロホルミル化反応器に装入した。プロピレンのヒドロホルミル化を、反応器温度115°C、全操作圧力260psigで行った。反応器への下流量はリットルSTP/分で示す。水素3.36、一酸化炭素3.36、窒素0.96及びプロピレン1.92。ブチルアルデヒド生成物を1時間毎に捕集し、例1に記載したようにして分析した。操作時

間の終わりに、プロピレン及び窒素供給を停止し、水素及び一酸化炭素流れをそれぞれ0.1リットル／分に減少させた。反応器を一夜260psig及び115°Cに維持した。翌朝、プロピレン及び窒素供給を再び開始し、そしてヒドロホルミル化反応を第一日について記載した条件下で行った。この方法を、4日間のヒドロホルミル化を行うように繰り返した。

表 2 115°Cでロジウム/ α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ)- α -キシレン触媒プロピレンヒドロホルミル化で、4日の実験		
日	触媒活性、1b HBU/g Rh-Hr	N/Iso比
1	1.613	2.76
2	1.663	2.75
3	1.700	2.73
4	1.676	2.76

表2に示した結果は、期間中一定の触媒活性及び所定のn/iso生成物比への選択率を維持する。この触媒の性能を示している。

例4—比較

これらの実験は、本発明の範囲に入らないキレート配位子を使用して、例3と同じ方法を使用して行った。下記の例のそれぞれに於いて、触媒装入物は、2-エチルヘキサノエート塩として装入したRh31.25mg、0.3037ミリモル及び195mLのテキサノール (Texanol) に溶解した0.73ミリモルのキレート配位子から窒素下で調製した。これらの実験の期間は3日であった。下記のデータは、本発明のキレートで観察されたものよりも更に速く減退する触媒活性を示している。

表 3 115°CでRh/トランス-1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ)メチル -3,3-ジメチルシクロブタン触媒 プロピレンヒドロホルミル化 で、3日の実験		
日	触媒活性、1b HBU/g Rh-Hr	N/Iso比
1	2.612	4.93
2	2.441	4.92
3	2.058	4.73

表 4 115°CでPh/エンド、シス-2,3- ビス(ジフェニルホスフィノ) メチル][2,2,1]ビシクロヘプ タン触媒プロピレンヒドロホル ミル化で、3日の実験		
日	触媒活性、1b HBU/g Rh-Hr	N/Iso比
1	1.06	2.93
2	1.02	2.99
3	0.79	2.49

これらの結果は、本発明の範囲外の二座配位子が、本発明の配位子のように安定ではないことを示している。例えば、例3、表2の結果を参照されたい。

例5—ロジウム- α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン及び白金- α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレンでの、1-オクテンのヒドロホルミル化

これは、より高級の α -オレフィンで本発明を使用する例である。

磁気駆動攪拌機を取り付けた300mLのステンレスチール製オートクレーブに、窒素下でロジウム (2-エチルヘキサノエート塩として装入した、ロジウム14.55mg、0.14ミリモル)、 α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン配位子 (0.16g、0.34ミリモル)、1-オクテン (22.44g) 及びトルエン (70mL) を装入した。これを、水素/一酸化炭素の1/1混合物 (合成ガス) で300psigに加圧し、105°Cに加熱した。圧力が250psigに低下した時はいつも、オートクレーブを合成ガス混合物で300psigに再加圧した。反応を105°Cで2時間維持し、その間460psigの全圧力低下が観察された。混合物をガス/液体クロマトグラフィーにより分析して、1-オクテンの94.3%転化が示された。装入した1-オクテン基準で異性体ノナール生成物への90.6%収率が得られた。直鎖/分岐ノナール生成物の比率は3.47/1であった。

比較として、ロジウム- α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン触媒での1-オクテンの反応を、上記に記載したようにして繰り返し、並行する比較として、先行技術系は、使用した触媒が、 α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン/白金/錫の2/1/5のモル比での組合せであった他は、同じ条件で行った。錫成分は $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として反応器に装入し、そして白金はビス (ベンゾニトリル) PtCl_2 として装入した。その結果を下記に要約する。

金属	表 5	
	転化した1-オクテンの%	直鎖/分岐ノナール比
	イソオクテン	ノナール
Rh	3.22	92.22
Pt	2.41	微量
		直鎖ノナールのみ

これらの結果は、ロジウム α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン触媒系が、先行技術のPtベースの系よりもオレフィンヒドロホルミル化に対して一層有効であることを示している。本発明のヒドロホルミル化方法は直鎖及び分岐鎖アルデヒド生成物の望ましい混合物を生成し、他方、先行技術触媒は直鎖アルデヒドのみを生成することに注目されたい。先行技術触媒はヒドロホルミル化に対するよりもオレフィン異性化に対して一層有効であることも注目される。反対に、本発明のヒドロホルミル化方法は、非常に少量の異性化した物質のみを生成する。

例6

これらの例では、2-エチルヘキサノエートとして装入したロジウム33.45mg（0.325ミリモル）及び180mLのテキサノール中に溶解した α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン配位子（0.77g、1.62ミリモル）の触媒装入物を使用した。実験1～14は、例1に記載した装置で行ったプロピレンヒドロホルミル化実験である。反応器の全圧は260psigであり、反応器温度は115°Cであった。本例のそれぞれに於いて、水素、プロピレン、一酸化炭素及び窒素供給速度は、反応器への装入物中に存在すべきこれらの反応剤の異なった分圧を作るために変えた。実験1から14まで、Rh/ α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン触媒の触媒活性に、反応剤分圧を変化させた影響を示している。データを表6に示す。水素、一酸化炭素及びプロピレンの分圧をpsigで記録し、触媒活性をブチルアルデヒドのポンド/1グラムのロジウム/1時間（lb HBU/g Rh-hr）として表す。

実験番号	表 6			
	プロピレンのヒドロホルミル化での115°Cでの5/1 α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン/Rh触媒についての動力学的データ			
	供給原料中の分圧、psia			触媒活性
	H ₂	CO	C ₃ H ₆	lb HBU/g Rh-hr
1	121.8	40.7	85.1	4.35
2	123.5	28.6	82.2	6.78
3	121.5	52.2	85.3	2.86
4	123.0	68.8	82.9	2.20
5	123.3	41.2	55.0	3.07
6	122.7	41.0	43.8	2.47

実験番号	供給原料中の分圧、psia			触媒活性
	H ₂	CO	C ₃ H ₆	lb HBU/g Rh-hr
7	121.8	40.7	71.3	4.57
8	126.8	42.4	91.1	5.34
9	118.2	41.5	81.0	4.67
10	152.2	41.5	81.0	5.32
11	81.8	40.3	86.4	3.94
12	134.2	41.2	82.5	4.26
13	100.4	41.2	82.5	3.63
14	98.6	40.5	85.9	4.42

表6のデータは、触媒活性を反応剤分圧の項で記載する力則速度（power law rate）表現を導くために使用した。下記の式は、115°CでのRh/OXYL触媒の触媒活性を、反応器へのpsiaでの供給原料中の反応剤の分圧の関数として記載する。

$$\text{Lb HBU/g Rh-hr}$$

$$= 1.16 [\text{H}_2]^{0.52} [\text{CO}]^{-1.38} [\text{C}_3\text{H}_6]^{0.89}$$

上記の力則速度表現は、一酸化炭素分圧の、Rh/ α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン触媒の触媒活性への驚異的に強い影響を反映している。先行技術のロジウムベースのヒドロホルミル化系に対照的に、比較的低いCO分圧が望ましい。

例7-配位子/ロジウム比を変えた影響

これらの実験は、触媒中の α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン/Rhのモル比が、線状アルデヒド生成物への選択率には少ない影響を有しているが、モル比を増加させると触媒活性が増加することを示している。これらの実施例では、190mLの溶剤テキサノール中に溶解した2-エチルヘキサノエートとして装入したロジウム33.45mgを使用した。下記の表は、115°Cでのプロピレンのヒドロホルミル化で α , α' -ビス（ジフェニルホスフィノ）- α -オキシレン/Rhモル比を変化させた影響を示している。装置及び一般的な方法は、例1に記載したものと同じであった。これらの例で使用した反応剤流れは、水素4.31L/分STP、一酸化炭素1.44L/分STP、プロピレン2.88L/分STP、及び窒素0.96L/分STPであった。

表 7
プロピレンのヒドロホルミル化への α, α' -ビス(ジフェニルホスフィノ)- α -キシレン/Rhモル比の影響

実験番号	OXYL/Rh モル比	N/Iso比	触媒活性、1b HBu/g Rh-Hr
15	1,2/1	2,33/1	1.77
16	1,5/1	2,28/1	2.31
17	2,0/1	2,26/1	3.20
18	3,5/1	2,22/1	4.32
19	5,0/1	2,27/1	4.64

* OXYL= α, α' -ビス(ジフェニルホスフィノ)- α -キシレン

これらの結果は、触媒活性が、n/iso生成物比へのどのような著しい影響も無しに、増加した配位子/ロジウム比で驚異的に増加していることを示している。

例8 一／二座混合配位子の使用

例7の実験方法を、キレート配位子 α, α' -ビス(ジフェニルホスフィノ)- α -キシレン、及び一／二座配位子の混合物で繰り返した。表8に、異なった一／二座/Rhモル比及び一／二座プラスキレート/Rhモル比での、本発明のヒドロホルミル化反応系への一／二座配位子の添加の影響を示している。

表 8

115 °Cでのプロピレンのヒドロホルミル化で、 α , α' -ビス(ジフェニルホスフィン)- α -オキシレン/Rh
〔OXYL/Rh〕触媒への、一座配位子の添加

実験 番号	一座 ホスフィン	一座ホスフィン /Rhのモル比	N/Iso 比	触媒活性 1b HBU/g Rh-hr
A. 2/1 OXYL/Rh				
17		0/1	2.26	3.20
20	DP BzP	3/1	2.28	3.91
21	DP BzP	6/1	2.29	4.92
22	TBP	3/1	2.27	3.53
23	TBP	6/1	2.23	4.98
B. 2/1 OXYL/Rh**				
24	—	—	2.32	2.78
25	TBP	6/1	2.27	4.89
26	TCHP	3/1	2.30	4.10
27	TCHP	6/1	2.31	4.30
28	TOP	3/1	2.43	2.10
29	TOP	6/1	2.58	1.05
C. 2/1 OXYL/Rh***				
30	—	—	2.45	2.94
31	OXYL	5/1****	2.40	4.28
32	TBP	5/1	2.36	4.47
33	TDCBP	6/1	2.40	3.30
34	TTBBP	6/1	2.34	4.50
35	TPP	6/1	2.34	5.34
36	DPCHP	6/1	2.33	4.90
37	DPBP	6/1	2.24	5.57

*OXYL= α , α' -ビス(ジフェニルホスフィン)- α -オキシレン

DPBzP=ジフェニルベンジルホスフィン

TBP=トリベンジルホスフィン

TCHP=トリシクロヘキシルホスフィン

TOP=トリ-n-オクチルホスフィン

TDCBP=トリス(3,4-ジクロロベンジル)ホスフィン

TTBBP=トリ(4-第三ブチルベンジル)ホスフィン

TPP=トリフェニルホスフィン

DPCHP=ジフェニルシクロヘキシルホスフィン

DPBP=ジフェニル-n-ブチルホスフィン

**実験条件:

H₂/CO比=2.5:1

H₂流速=4.31リットル/分

CO流速=1.71リットル/分

N₂流速=0.96リットル/分

プロピレンガス流量=2.88リットル/分
 全反応圧力=260psig
 反応温度=115°C
 試薬を前の実験に於けるようにして装入。
 *** 実験条件は上記脚注**と同じであり、触媒装入は、溶剤200mL中のRh25mgの減少した濃度であった。
 **** この数値は全OXYL/Rhのモル比である。
 実験20及び21は、一座配位子のジフェニルベンジルホスフィン (DPBzP) の添加が、33.45mgのロジウムを含有する触媒の触媒活性を、2.0/1モル比の α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン/Rhを使用したとき、n/iso生成物比に於けるどのような実質的变化も起こすこと無しに、驚異的に増加させることを示している。実験22, 23, 25及び32は、 α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ) - α -キシレン/Rh触媒に、一座配位子トリベンジルホスフィン (TBP) を添加する利益に関して、同様の事例を与える。

実験26及び27は、比較的立体障害性的一座配位子ホスフィン (トリシクロヘキシルホスフィン、TCHP) を添加することの有利な影響を示し、実験33~37は、他の弱い塩基性及び/又は立体障害性ホスフィン配位子の添加により得られる有利な影響を示している。

対照的に、実験28及び29は、トリ-n-オクチルホスフィン (TOP) のような強い塩基性の非障害性ホスフィンが、全体的な触媒活性に望ましい有利な強い影響を有しないことを示している。

表8に表される結果を要約すると、立体障害性及び又は強い塩基性のホスフィンが増大した触媒活性を与え、他方、強い塩基性、非障害性のホスフィンが触媒活性を増大させるとは見えないことが分かる。

本発明をその特別の態様を参照して詳細に記載した。しかしながら、変形及び修正が本発明の精神及び範囲内で有効であることが理解されるであろう。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
 // C 0 7 B 61/00 3 0 0
 C 0 7 C 69/66
 233/31

F I
 C 0 7 B 61/00 3 0 0
 C 0 7 C 69/66
 233/31

(72) 発明者 パケット, トーマス アレン
 アメリカ合衆国, テキサス 75601, ロ
 ングビュー, ジェイミー コート 306
 (72) 発明者 スタビノハ, ジェローム レナード
 アメリカ合衆国, テキサス 75601, ロ
 ングビュー, テレーズ 204
 (72) 発明者 バンダービルト, ジェフリー ジェイム
 ズ
 アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロ
 ングビュー, ウッドハロウ コート
 2403

(56) 参考文献 米国特許4774362 (U S, A)
 米国特許4755624 (U S, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁶, DB名)
 C07C 47/02 - 47/198
 C07C 45/50
 B01J 31/22 - 31/24
 C07B 61/00
 CA (STN)
 WPI/L (QUESTEL)
 EPAT (QUESTEL)